ÜBER DIE KONDENSATION VON BENZOYLCYANID MIT BENZOL UND ANISOL.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

VEREINIGTEN FRIEDRICHS-UNIVERSITÄT

HALLE-WITTENBERG

VORGELEGT VON

MARTA MARIA v. BODECKER

AUS OTTENBURG IN OSTPREUSSEN.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

HALLE A. S.
HOFBUCHDRUCKEREI C. A. KAEMMERER & CO.
1913.

Referent: Prof. Dr. **Vorländer.**

Meinen lieben Eltern.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Theoretischer Teil	7—13
Experimenteller Teil	14—31
I. Kondensation von Benzoylcyanid mit Benzol	14—17
a) In der Wärme; Bildung von Triphenylacetonitril	14—15
b) In der Kälte; Bildung von Cyanfluoren	15—17
II. Kondensation von Benzoylcyanid und Toluol zu Ditolylphenylacetonitril	18—20
III. Kondensation von Benzoylcyanid mit Anisol, Bildung von Dianisylphenylacetonitril . .	20—31

Theoretischer Teil.

Degrez[1]) fand, daß Dicyan mit Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid unter Bildung von Benzonitril reagiert. Er schließt daraus, daß Dicyan wie ein Halogen substituierend einwirkt:

$$C_6H_5H + CN \cdot CN = C_6H_5CN + HCN.$$

Vorländer und Friedberg[2]) zeigten, daß bei Einwirkung dieser Körper aufeinander als Hauptprodukt Benzoylcyanid entsteht, während Benzonitril nur als ein Nebenprodukt auftritt.

Der Verlauf der Reaktion läßt sich analog der von Gattermann[3]) gefundenen Aldehydsynthese in folgender Weise erklären:

Benzol addiert Dicyan und es entsteht ein Nitrilimid:

$$C_6H_5H + CN \cdot CN = C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot CN.$$

Beim Versetzen mit Wasser wird die Imidgruppe als Ammoniak abgespalten und es entsteht Benzoylcyanid:

$$C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot CN + H_2O = C_6H_5 \cdot CO \cdot CN + NH_3.$$

Die Bildung des Benzonitrils läßt sich durch Cyanwasserstoffabspaltung aus dem hypothetischen Imidobenzoylcyanid erklären:

$$C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot CN = C_6H_5 \cdot CN + HCN.$$

1) B. 10. 753.
2) Dissertation Halle 1909.
3) B, 31. 1149.

Überläßt man nun das Reaktionsgemisch von Nitrilimid, Benzol und Aluminiumchlorid einige Tage sich selbst und arbeitet es dann auf, so findet man nur noch sehr geringe Mengen von Ketonitril und Benzonitril, dagegen ist als Hauptprodukt Benzil entstanden, wie v. d. Merve[1]) zeigt. Man kann die Entstehung dieses Körpers in folgender Weise deuten:

Das Imid des Benzoylcyanids geht bei weiterer Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid in Benzildiimid über:

$$C_6H_5 \cdot C(:HN) \cdot CN \overset{HCl}{=} C_6H_5 \cdot C(:NH) - C(:NH) \cdot Cl$$

$$C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot C(:NH) \cdot Cl + HC_6H_5 = C_6H_5 \cdot \underset{\underset{NH}{\|}}{C} \cdot \underset{\underset{NH}{\|}}{C} \cdot C_6H_5 + HCl.$$

Das Diimid wird durch Wasser in Benzil und Ammoniak gespalten:

$$C_6H_5 \cdot \underset{\underset{NH}{\|}}{C} - \underset{\underset{NH}{\|}}{C} \cdot C_6H_5 + 2H_2O = C_6H_5CO - CO \cdot C_6H_5 + 2NH_3.$$

Man könnte nun annehmen, daß Benzoylcyanid in derselben Weise mit Benzol und Aluminiumchlorid reagiert, wie das hypothetische Imid des Benzoylcyanids. Versuche hierüber sind von Vorländer und v. d. Merve[1]) und Rosenthal[2]) gemacht worden.

v. d. Merve findet, daß Benzoylcyanid mit Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in zwei verschiedenen Richtungen reagiert:

In der Kälte erhält er Benzil, bei höherer Temperatur entsteht ein komplexer Körper, der in der empirischen Formel sowie im Schmelzpunkt mit Triphenylacetonitril übereinstimmt, von v. d. Merve aber als mit diesem nicht identisch bezeichnet wird.

---

1) Dissertation Halle 1910.
2) Dissertation Halle 1909.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Vorländer habe ich diese Versuche wiederholt. Benzil konnte ich nach der von v. d. Merve angegebenen Methode nicht erhalten, dagegen nahm die Reaktion folgenden Verlauf:

1. Bei Zimmertemperatur entsteht aus Benzoylcyanid und Benzol eine bei 151° schmelzende, kristallinische Verbindung, die die Zusammensetzung $C_{14}H_{19}N$ besitzt, und bei 151°—152° schmilzt. Durch Einwirkung von konzentrierter Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure entsteht daraus eine Säure, die durch Erhitzen mit Natronkalk Fluoren gibt und dadurch als Diphenylenessigsäure identifiziert ist.

Die stickstoffhaltige Verbindung ist demnach das Nitril dieser Säure, das von Wislicenus[1]) auf anderm Wege dargestellte Cyanfluoren.

Man kann annehmen, daß bei dieser Reaktion ein Molekül Benzol mit einem Molekül Benzoylcyanid zuerst zu dem Nitril der Benzilsäure zusammentritt:

$$C_6H_6 + C_6H_5 \cdot CO \cdot CN = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \!\!> COH \cdot CN.$$

Daraus würde dann durch Wasserabspaltung Fluoren gebildet werden:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \!\!> COH - CN = \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix} \!\!> CH \cdot CN + H_2O.$$

2. In der Wärme und bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff bildet sich aus Benzol und Benzoylcyanid der von v. d. Merve beschriebene Körper (Smp. 127°—128°). Durch Reduktion dieser Verbindung mit Natrium und Alkohol entsteht Triphenylmethan; eine Mischprobe mit Triphenylacetonitril ergibt keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

Es verbinden sich also zwei Moleküle Benzol mit einem Molekül Benzoylcyanid unter Wasserabspaltung zu Triphenylacetonitril:

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot CN + 2\,C_6H_6 = (C_6H_5)_3\,C \cdot CN + H_2O.$$

1) B 43. 2719.

Die Angaben v. d. Merves über Unterschiede zwischen seiner Verbindung und dem Triphenylacetonitril beruhen auf einem Irrtum.

Da v. d. Merve bei Einwirknng von Benzoylcyanid auf Benzol und Aluminiumchlorid außer dem vorher beschriebenen Triphenylacetonitril angeblich auch Benzil erhalten hat, so wurde versucht, durch Einwirkung von Benzoylcyanid auf Homologe des Benzols und Phenoläther zu Benzilen von unsymmetrischer Struktur zu gelangen.

Es zeigte sich jedoch, daß nicht ein Molekül Ketonitril mit einem Molekül Toluol oder Anisol reagiert, sondern daß stets ein Molekül Cyanid mit zwei Molekülen des Benzolderivates zusammentritt.

Es lag nahe zu vermuten, daß hierbei dem Triphenylacetonitril homologe Verbindungen entstehen. Folgende Versuche bestätigen die Vermutung:

v. d. Merve[1]) erhält durch Kondensation von Benzoylcyanid mit Toluol die Verbindung $C_{22}H_{19}N$ (Smp. 132° bis 133°). Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol erhielt ich daraus Ditolylphenylmethan:

$$C_6H_5-\underset{\displaystyle C_6H_4\cdot CH_3}{\overset{\displaystyle C_6H_4\cdot CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}\cdot CN + H_2 = C_6H_5-\underset{\displaystyle C_6H_4\cdot CH_3}{\overset{\displaystyle C_6H_4\cdot CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{CH}}}} + HCN$$

Synthetisch konnte ich den Körper aus Ditolylphenylchlormethan und Quecksilbercyanid gewinnen:

$$2\,C_6H_5-\underset{\displaystyle C_6H_4\cdot CH_3}{\overset{\displaystyle C_6H_4\cdot CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}\cdot Cl + Hg(CN)_2 = 2\,C_6H_5\cdot\underset{\displaystyle C_6H_4\cdot CH_3}{\overset{\displaystyle CH_6\cdot C_4H_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}\cdot CN + HgCl_2$$

Daraus geht hervor, daß der von v. d. Merve erhaltene Körper Ditolylphenylcyanid ist. Der Gang der Reaktion ist dabei folgender:

---

1) Dissertation Halle 1910.

$$C_6H_5\,CO\cdot CN + 2\,CH_3\cdot C_6H_5 = C_6H_5\,\underset{\displaystyle C_6H_4CH_3}{\overset{\displaystyle C_6H_4CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}\cdot CN + H_2O$$

Rosenthal[1]) hat gefunden, daß durch Kondensation von Benzoylcyanid und Anisol ein Körper von der Zusammensetzung $C_{22}H_{19}O_2N$ (Smp. 98°) entsteht.

Durch Behandeln mit Natrium und Alkohol habe ich aus Rosenthals Verbindung Dianisylphenylmethan erhalten.

Durch Erhitzen von Dianisylphenylchlormethan und Quecksilbercyanid konnte ich die Rosenthalsche Verbindung synthetisch darstellen.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß der Körper von der Zusammensetzung $C_{22}H_{19}O_2N$ Dianisylphenylacetonitril ist:

$$C_6H_5 - \underset{\displaystyle C_6H_4\cdot O\cdot CH_3}{\overset{\displaystyle C_6H_4\cdot O\cdot CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}\cdot CN$$

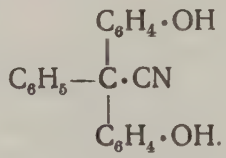
Rosenthal[2]) gibt an, daß er durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf dieses Nitril einen stickstofffreien Körper von der Zusammensetzung $C_{20}H_{18}O_2$ erhalten habe, der den Schmelzpunkt 202° besitzt, sich in Natronlauge löst und mit konzentrierter Schwefelsäure bei gelindem Erwärmen eine orange Färbung gibt.

Ich konnte durch gleiche Behandlung des Nitrils mit Jodwasserstoffsäure zu keinem stickstofffreien Produkt gelangen. Der von mir auf dieselbe Weise dargestellte Körper stimmt im Schmelzpunkt und allen Eigenschaften mit dem von Rosenthal beschriebenen überein, durch Elementaranalyse kam ich jedoch zu einer ganz abweichenden Formel:

---

1) Dissertation Halle 1909, S. 33.
2) Dissertation Halle 1909, S. 38.

$C_{20}H_{15}O_2N$. Durch Methylierung der Verbindung entsteht wieder Dianisylphenylacetonitril; die Rosenthal'sche bei 202° schmelzende Verbindung ist demnach Dioxytriphenylacetonitril:



Durch Spaltung des Körpers mit Natrium und Alkohol konnte das erwartete Dioxytriphenylmethan nicht erhalten werden. Es ist wahrscheinlich, daß bei der Reduktion nicht nur Blausäure abgespalten wird, sondern zugleich auch Phenol, und daß daher Dioxytriphenylmethan wider Erwarten nicht entsteht.

Bromwasserstoffsäure wirkt in derselben Weise auf Dianisylphenylacetonitril ein wie Jodwasserstoffsäure: Die Methylgruppen werden unter gleichzeitigem Ersatz von Wasserstoff abgespalten, und es entsteht Dioxytriphenylacetonitril. Die Reaktion mit Bromwasserstoffsäure verläuft jedoch bedeutend langsamer.

Wird Dianisylphenylacetonitril längere Zeit mit Jodwasserstoffsäure gekocht, so spaltet es sich in Phenol, Ammoniak und eine bei 172° schmelzende, tatsächlich stickstofffreie Verbindung, die von mir als Oxydiphenylessigsäure identifiziert wurde:

v. d. Merve[1]) erhält durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Dianisylphenylacetonitril eine bei 156° bis 158° schmelzende Verbindung von der Zusammensetzung $C_{20}H_{15}O_2N$. Aus Versuchen, die ich mit einem von

1) Diss. Halle 1910, S. 50.

v. d. Merve hinterlassenen Präparat machte, geht hervor, daß dieser Körper nicht einheitlich ist, sondern aus einer Mischung von Dianisylphenylacetonitril und Dioxytriphenylacetonitril besteht.

Als Resultat der vorliegenden Untersuchung darf demnach hingestellt werden, daß die Konstitution der von v. d. Merve und Rosenthal erhaltenen, fragwürdigen Kondensationsprodukte aus Benzoylcyanid und Benzol, sowie Benzolhomologen bezw. Phenoläthern ermittelt wurde.

Experimenteller Teil.

Reaktionsprodukte aus Benzoylcyanid, Benzol und Aluminiumchlorid.

1. Triphenylacetonitril.

Die Darstellung dieses Körpers habe ich in derselben Weise durchgeführt, wie sie v. d. Merve[1]) angibt, jedoch konnte ich folgende Abweichungen von seinen Angaben feststellen: Trotz vollkommner Trockenheit der Reagentien fand nach Zusatz von wenigstens 20 gr Aluminiumchlorid nur eine ganz geringe Temperaturerhöhung statt; erst beim Erwärmen auf dem Wasserbad machte sich eine stärkere Chlorwasserstoffentwicklung bemerkbar. Auch blieb bei meinen Versuchen die Ausbeute weit hinter der von v. d. Merve angegebenen zurück, da das Reaktionsprodukt von einem braunrotem Öl stets stark verunreinigt war.

v. d. Merve führt die Reaktion auch in der Weise durch, daß er die Mischung der reagierenden Substanzen einen Tag lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt und dann eine Stunde auf 40°—60° erwärmt. Nach diesem Verfahren erhielt ich nur einen braunen Syrup, der nicht krystallinisch erstarrte.

Behandlung von Triphenylacetonitril mit Natrium und Alkohol.

Nach dem Verfahren von Bilz[2]) zur Reduktion des Nitrils wurde das Acetonitril in folgender Weise behandelt:

1) Diss. Halle 1909, S. 39.
2) Ann. 296. 253.

Man versetzt die Lösung von 1 gr Triphenylacetonitril in 10 ccm Alkohol unter Schütteln nach und nach mit 1,5 gr metallischem Natrium. Die mit Wasser verdünnte Lösung wird auf dem Wasserbade eingedampft, um den Alkohol zu verjagen. Dabei scheidet sich das Triphenylmethan in weißen Flocken ab. Im Filtrat befindet sich Cyannatrium.

Zur Reindarstellung wird das Triphenylmethan aus Alkohol umkristallisiert; Prismen; (Smp. 92°.)

Eine Mischprobe der Verbindung mit auf anderm Wege dargestelltem Triphenylmethan ergibt keine Schmelzpunktdepression. Einen weiteren Beweis für die Identität des Körpers mit Triphenylmethan gibt die Fuchsinreaktion nach Fischer und seine Verbindung mit Benzol zu rhomboëdrischen Kristallen; (Smp. 76°.)

Der von v. d. Merve erhaltene Körper (Smp. 127° bis 128°) wird also durch seine Spaltung mit Natrium und Alkohol in Blausäure und Triphenylmethan als Triphenylacetonitril identifiziert, was auch der Schmelzpunkt einer Mischprobe des Körpers mit Triphenylacetonitril bestätigt.

2. Cyanfluoren.

In eine Lösung von 3 gr Benzoylcyanid in 70 ccm Benzol trägt man auf ein Mal 6 gr Aluminiumchlorid ein. Es tritt dadurch eine Temperaturerhöhung auf 20°—30° ein. Leitet man dann in das Gemisch während einer halben Stunde trocknes Chlorwasserstoffgas ein, so färbt sich die Flüssigkeit tief dunkelbraun. Man läßt die Mischung zirka 6 Stunden stehen und arbeitet sie in gewöhnlicher Weise auf. Nach dem Verdunsten des Äthers, den man vorher mit Sodalösung wäscht, hinterbleibt ein rotbrauner Syrup, aus dem sich schon nach kurzem Stehen Kristalle abscheiden. Man verreibt die Masse mit Petroläther, in dem sich das braune Öl löst, und schüttet alles auf einen Tonteller, auf dem dann fast farblose Kristalle zurück bleiben; Ausbeute 0,6—0,8 gr. Nadeln aus Alkohol; Smp. 151°—152°.

Analyse:

I 0,0962 gr Substanz gaben 0,3103 gr CO_2 und 0,0450 gr H_2O.

II 0,1376 gr Substanz gaben 0,4423 gr CO_2 und 0,0618 gr H_20.

III 0,1222 gr Substanz gaben 8,1 ccm Stickstoff bei 19,7° und 764,5 mm Quecksilberdruck.

IV 0,1282 gr Substanz gaben 8,3 ccm Stickstoff bei 21° und 762,5 mm Quecksilberdruck.

Gefunden:

C = 87,99 % (I) 87,76 % (II),
H = 5,19 % (I) 4,99 % (II),
N = 7,62 % (I) 7,41 % (II).

Berechnet für $C_{14}H_9N$:

C = 87,94 %,
H = 4,69 %,
N = 7,33 %.

Molekulargewichtsbestimmung:

I 0,2244 gr Substanz in 19,142 gr. Benzol zeigten eine Gefrierpunktserniedrigung um 0,32°.

II 0,2338 gr Substanz in 19,295 gr. Benzol zeigten eine Gefrierpunktserniedrigung um 0,33°.

Molekulargewicht für $C_{14}H_{19}N$
gefunden (I) 186,9, berechnet 191
(II) 187,4.

Die Verbindung gibt mit Alkalilauge eine gelbgrüne, fluoreszierende Lösung, aus der die ursprüngliche Substanz auf Zusatz von Säure zuerst als Milch, dann in weißen Flocken wieder ausfällt.

Beim Übergießen mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht keine Färbung, beim Erwärmen eine schwache, bläulichrote und bei stärkerem Erhitzen eine blaugrüne Lösung.

Die Verbindung wurde mit konzentrierter Salzsäure im Bombenrohr auf 150° erhitzt. Nach zirka 5 Stunden konnte in der Salzsäure Ammoniak nachgewiesen werden; die darin vorhandenen Kristalle wurden nach dem Auswaschen aus Eisessig umkristallisiert: kurze Prismen vom Smp. 224°—225°. Aus Alkohol kristallisiert die Verbindung in feinen, zu Federn angeordneten Nadeln.

Den gleichen Körper erhält man, wenn man die bei 151°—152° schmelzende Verbindung mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure und etwas rotem Phosphor am Rückflußkühler 3 – 4 Stunden kocht. Auch hierbei ließ sich Ammoniak in der Jodwasserstoffsäure nachweisen. Der Körper ist löslich in Soda, woraus er auf Zusatz von Säure wieder ausfällt.

Aequivalentgewichtsbestimmung.

I 0,1380 gr Substanz verbrauchten 5,38 ccm Barytwasser vom f = 0,1229. II 0,1412 gr Substanz verbrauchten 5,6 ccm Barytwasser vom f = 0,1229.

Gefunden:

(I) 205

(II) 209.

Berechnet für $C_{14}H_{10}O_2$ = 210.

Die Säure wurde als die von Friedländer[1]) dargestellte Diphenylessigsäure identifiziert: sie liefert beim Erhitzen mit Natronkalk Fluoren.

Daraus geht hervor, daß der bei 152° schmelzende Körper das Cyanid dieser Säure ist, das von Wislicenus[2]) dargestellt ist und in allen Eigenschaften mit der vorher beschriebenen Verbindung übereinstimmt.

---

1) B. 10. 536.

2) B. 43. 2719.

Reaktionsprodukt aus Benzoylcyanid, Toluol und Aluminiumchlorid.

Analog dem Triphenylacetonitril behandelte ich den von v. d. Merve, durch Kondensation von Benzoylcyanid mit Toluol erhaltenen Tolylkörper.

Was die Darstellung desselben anbetrifft, so konnte ich auch hierbei keine besonders starke Chlorwasserstoffentwicklung und Temperaturerhöhung bemerken, so daß ein Kühlen und 24stündiges Stehen in Eis, wie es v. d. Merve[1]) angibt, nicht notwendig war.

Behandlung von Ditolylphenylacetonitril mit Natrium und Alkohol.

Man gibt zu einer Lösung von 0,5 gr Substanz in 10 ccm Alkohol allmählich 1 gr Natrium. Danach wird mit Wasser verdünnt, der Alkohol abgedampft, und die Flüssigkeit, in der sich Cyannatrium nachweisen läßt, mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdunsten des Äthers bleibt das Ditolylphenylmethan als ein farbloses Öl zurück. Enthält es noch unverändertes Ditolylphenylacetonitril, was an der Stickstoffprobe kenntlich ist, so muß die Reduktion mit Natrium und Alkohol wiederholt werden. Nach längerem Stehen des ölig zurückbleibenden Ditolylphenylmethans im Vacuumexsiccator und häufigem Umrühren mit einem Glasstab, erstarrt es kristallinisch.

Aus Methylalkohol kristallisiert es in feinen Stäbchen und schmitzt bei 54°—55°.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,1178 gr Substanz gaben 0,3992 gr CO_2 und 0,0803 gr H_2O.

Gefunden:

C = 92,4 %
H = 7,57 %.

1) Diss. Halle 1910.

Berechnet für $C_{21}H_{20}$:
C = 92,64 %
H = 7,36 %.

Der Körper erweist sich als identisch mit Ditolylphenylmethan, das nach Kliegel[1]) durch Kondensation von Benzaldehyd und Toluol mit Schwefelsäure dargestellt wurde: Der Schmelzpunkt jeder einzelnen Verbindung, sowie der Mischung beider ist bei 54°—55°.

Synthese von Ditolylphenylacetonitril.

2 gr Quecksilbercyanid und 0,5 gr Ditolylphenylchlormethan, nach Somberg[2]) dargestellt, werden auf 140° bis 150° im Glycerinbade zirka 2 Stunden erhitzt. Das Reaktionsprodukt, eine braune, harte Masse, wird wiederholt mit Benzol ausgekocht. Der nach dem Abdunsten des Benzols zurückbleibende, hellbräunlich gefärbte Körper wird aus Aceton und wenig Wasser umkristallisiert: monokline Tafeln. Smp. 132°. Die Mischprobe des auf diese Weise erhaltenen Körpers und der v. d. Merveschen Tolylverbindung ergibt keine Schmelzpunktserniedrigung.

Versuch, Ditolylphenylacetonitril zu verseifen.

2 gr des Tolylkörpers werden mit 50 ccm alkoholischer Kalilauge 50 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach beendetem Kochen konnte in der Flüssigkeit kein Cyankalium nachgewiesen werden. Die bräunlich gefärbte Lösung wird mit Wasser verdünnt und darauf der Alkohol abdestilliert. Mit Äther ausgeschüttelt ergibt sowohl

1) B. 38. 84—87.
2) B. 37. 1631.

der saure, als auch der alkalische Auszug nach dem Verdunsten des Äthers einen braunen, lackartigen Körper, der nicht weiter untersucht werden konnte.

Reaktionsprodukt aus Benzoylcyanid, Anisol und Aluminiumchlorid.

Die Darstellung der Verbindung weicht etwas von der von Rosenthal[1]) angegebenen Methode ab. Ich gelangte dadurch zu einem bedeutend reineren Produkt.

Die Lösung von 7 gr trocknem Benzoylcyanid und 13 gr Anisol in 50 ccm Schwefelkohlenstoff wird auf 0° abgekühlt und unter häufigem Umschütteln mit 20 gr fein gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt, wobei man darauf achten muß, daß die Temperatur nicht über 8°—10° steigt. Man läßt nun das Reaktionsgemisch unter sehr häufigem, kräftigem Schütteln 3 Stunden stehen und arbeitet es dann in angegebener Weise auf. Die ätherische Lösung wird mit Natronlauge gewaschen. Das Reaktionsprodukt hinterbleibt nach dem Abdunsten des Äthers als hellgelb gefärbte Masse, die nach ein- bis zweimaligem Waschen mit Petroläther farblos wird.

Behandlung von Dianisylphenylacetonitril mit Natrium und Alkohol.

In eine Lösung von 5 gr der Rosenthalschen Verbindung in 100 ccm absolutem Alkohol trägt man allmählich unter Schütteln 8 gr Natrium ein. Nach dem Lösen des Natriums wird mit Wasser verdünnt, und der Alkohol auf dem Wasserbade abdestilliert. Es scheiden sich weiße Flocken ab. Wenn sich am Boden ein gelbliches Öl absetzt, so erkennt man daran, daß noch unveränderte Substanz vorhanden ist; man muß dann die Spaltuug mit Natrium und

1) Diss. Halle 1909, S. 33.

Alkohol wiederholen, bis sich beim Verdünnen mit Wasser kein Öl mehr niedersetzt. Als Spaltungsprodukt kann Cyannatrium im Wasser als Berlinerblau nachgewiesen werden.

Zur Reindarstellung wird das Produkt in etwas Chloroform gelöst und mit Methylalkohol ausgefällt: lange Nadeln. Smp. 100°.

Analyse:

0,1660 gr Substanz gaben 0,5021 gr CO_2 und 0,1030 gr H_2O.

Gefunden:

C = 82,48%
H = 6,58%

Berechnet für $C_{21}H_{20}O_2$:

C = 82,9%
H = 6,9%.

Durch Schmelzpunkt und Mischprobe ergibt sich, daß der Körper mit dem von Baeyer und Villiger[1]) dargestellten Dianisylphenylmethan identisch ist. Das Ausgangsprodukt ist also als Dianisylphenylacetonitril anzusehen.

Verhalten von Dianisylphenylacetonitril gegen Alkalien.

4 gr des nach Rosenthal dargestellten Dianisylphenylacetonitrils wurden mit 70 ccm methylalkoholischer Kalilauge 80 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die Flüssigkeit hatte sich nach dieser Zeit braun gefärbt. Nach dem Aufarbeiten konnten 3,5 gr des unveränderten Körpers wiedergewonnen werden.

---

1) B. 35, 1197 u. 1200.

Versuche Dianisylphenylacetonitril synthetisch zu gewinnen.

2 gr Dianisylphenylcarbinol, nach Baeyer und Villiger[1]) dargestellt, wurden mit 10 ccm wasserfreier Blausäure im Bombenrohr eingeschmolzen und zirka 5 Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Abkühlen setzte sich das Carbinol, das sich beim Erwärmen in der Blausäure gelöst hatte, wieder unverändert am Boden ab. Die Blausäure hatte sich während des fünfstündigen Kochens zum Teil zersetzt.

0,4 gr Dianisylphenylchlormethan, nach Baeyer[2]) dargestellt, werden mit 2 gr Quecksilbercyanid zirka 3 Stunden auf 150° im Paraffinbade erhitzt. Es entsteht eine dunkelbraune, harte Masse, die man erkalten läßt und mit Benzol auslaugt. Nach dem Verdunsten desselben verreibt man die zurückbleibende, dunkelgefärbte, schmierige Substanz mit etwas Petroläther und einem Tropfen Methylalkohol. Dabei scheidet sich Dianisylphenylacetonitril in hellen, kleinen Kristallen ab und läßt sich dann aus Methylalkohol umkristallisieren. Stäbchen; Smp. 96°—97°. Die Ausbeute ist jedoch sehr gering. Der Körper wurde mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. = 2,0) am Rückflußkühler gekocht. Nach zirka 2 Stunden schieden sich harte Kristalle ab, die als Dioxytriphenylacetonitril identifiziert wurden.

Das durch Synthese von Dianisylphenylchlormethan mit Quecksilbercyanid erhaltene Dianisylphenylacetonitril ist also mit dem von Rosenthal durch Einwirkung von Benzoylcyanid mit Anisol erhaltenen Körper identisch.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Dianisylphenylacetonitril.

Durch Einwirkung von konzentrierter Jodwasserstoffsäure auf Dianisylphenylacetonitril wurde nach der von

1) B. 36, 2787.
2) B. 36, 2787.

Rosenthal[1]) angegebenen Methode Dioxytriphenylacetonitril dargestellt.

Analyse:

(I) 0,2050 gr Substanz gaben 0,5981 gr CO_2 und 0,0936 gr H_2O.

(II) 0,2068 gr Substanz gaben 0,0958 gr H_2O und 0,6024 gr CO_2.

(III) 0,2494 gr Substanz gaben 10,40 ccm Stickstoff bei 15,7° und 750 mm Quecksilberdruck.

Gefunden:

C = 79,56 % (I) 79,43 (%) (II)
H = 5,10 % (I) 5,18 (%) (II)
N = 4,79 %.

Berechnet für $C_{20}H_{15}O_2N$:

C = 79,73 %
H = 4,98 %
N = 4,65 %.

Die Verbindung $C_{24}H_{23}O_2N$ von Rosenthal[2]) durch Einwirkung von Benzoylcyanid auf Phenetol erhalten, liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure ebenfalls Dioxytriphenylacetonitril.

Acetylprodukt des Dioxytriphenylacetonitrils.

Nach Vorschrift von Rosenthal[3]) wurde die Acetylverbindung dargestellt, die den von Rosenthal ange-

1) Diss. Halle 1909, S. 38.
2) Diss. Halle 1909, S. 38.
3) Diss. Halle 1909, S. 40.

gebenen Schmelzpunkt besitzt; jedoch ist auch bei dieser Verbindung der Stickstoff übersehen worden.

Analyse:

(I) 0,2229 gr Substanz gaben 7,01 ccm Stickstoff bei 16,5° und 762,5 mm Quecksilberdruck.

(II) 0,1354 gr Substanz gaben 0,3701 gr CO_2 und 0,0627 gr H_2O.

Gefunden:

C = 74,56 %
H = 5,15 %
N = 3,7 %

Berechnet für $C_{24}H_{19}NO_4$:

C = 74,8 %
H = 4,93 %
N = 3,64 %.

Molekulargewichtsbestimmung:

0,2049 gr Substanz in 25,12 gr Benzol zeigten eine Gefrierpunkterniedrigung um 0,115°.

Molekulargewicht für $C_{24}H_{19}NO_4$.

Berechnet 385. Gefunden 378.

Methylierung des Dioxytriphenylacetonitrils.

2 gr der Verbindung werden in Kalilauge gelöst und mit 2 ccm Dimethylsulfat versetzt. Es tritt nach kurzem Stehen eine milchige Trübung auf.

Nachdem man zirka $^1/_2$ Stunde unter häufigem Schütteln die Substanzen aufeinander hat einwirken lassen, wird aufgekocht und zur Entfernung des Dimethylsulfats

mit Kalilauge versetzt, bis nach weiterem Kochen eine stark alkalische Reaktion bestehen bleibt.

Nach dem Erkalten setzt sich am Boden ein weißes Öl ab, das sehr bald kristallinisch erstarrt. Darauf gießt man die obere Flüssigkeit ab, nimmt mit Äther auf, wäscht bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion mit Wasser und läßt den Äther verdunsten. Es bleiben zirka 1,5 gr eines fast farblosen Körpers zurück, der aus Methylalkohol in farblosen, zu Sternen angeordneten Stäbchen kristallisiert, den Smp. 96°—98° besitzt und im übrigen alle Eigenschaften des Dianisylphenylacetonitrils zeigt. Eine Mischprobe beider Substanzen ergibt keine Schmelzpunktserniedrigung.

Bestimmung der Methoxylgruppen nach Zeisel.

0,1512 gr der Substanz gaben 0,2323 gr Jodsilber.

Gefunden:

$CH_3 = 9{,}80\,\%$.

Berechnet für

$2\,CH_3$ in $C_{22}H_{19}O_2N = 9{,}12\,\%$.

Durch Jodwasserstoffsäure wird diese Verbindung wieder in Dioxytriphenylacetonitril umgewandelt.

Verhalten von Dioxytriphenylacetonitril gegen Natrium und Alkohol.

Wie bei den andern Nitrilen, so fand auch hier die gleiche Reaktion statt, denn es konnte Cyannatrium als Spaltungsprodukt nachgewiesen werden. Nach dem Aufarbeiten in gewöhnlicher Weise blieb jedoch ein roter Lack zurück, der nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

Einwirkung von Bromwasserstoff auf Dianisylphenylacetonitril.

v. d. Merve[1]) hat gefunden, daß durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf Dianisylphenylacetonitril ein Körper entsteht, der bei 156°—158° schmilzt, stickstoffhaltig ist und sich in Natronlauge löst. Da er nur teilweise kristallinisch wird, konnte diese Verbindung von v. d. Merve nicht näher untersucht werden, statt dessen analysiert er ihre Diacetylverbindung.

Aus Versuchen, die ich mit dem von v. d. Merve gefundenen Körper machte, geht nun hervor, daß man es hier nicht mit einer einheitlichen Verbindung zu tun hat: Natronlauge löst den Körper nicht vollständig, sondern nur in dem Maße, als Bromwasserstoffsäure auf das Ausgangsmaterial mehr oder weniger stark eingewirkt hat.

Eine Methoxylbestimmung dieser Verbindung, die nach v. d. Merve nur noch Hydroxylgruppen enthalten soll, gab folgende Resultate:

0,1700 gr Substanz gaben 0,1018 gr Jodsilber = 3,85% CH_3.

Nach dem Auskochen der bei 156°—158° schmelzenden Verbindung mit Benzol hinterblieben farblose, kleine Kristalle, die sich als Dioxytriphenylacetonitril herausstellten. Als Abdampfrückstand des Benzols blieb ein braunrotes, öliges Produkt, in dem nach wiederholtem Verreiben mit Petroläther Dianisylphenylacetonitril nachgewiesen werden konnte.

Die Acetylverbindung dieses Mischkörpers, die ebenfalls keine Methoxylgruppen mehr enthalten sollte, gab folgende Resultate:

0,3774 gr Substanz gaben 0,1670 gr Jodsilber = 2,44% CH_3.

Ferner ließ die Acetylverbindung bei langsamem Auskristallisieren aus Methylalkohol deutlich zwei verschiedene

1) Dissertation Halle 1910, S. 50.

Kristallformen erkennen: kurze, dicke Stäbchen (Acetylverbindung des Dioxytriphenylacetonitrils) und feine, warzenförmig angeordnete Nadeln (Dianisylphenylacetonitril).

2 gr Dianisylphenylacetonitril wurden mit 30 ccm Bromwasserstoffsäure am Rückflußkühler gekocht. Schon nach kurzem Erhitzen färbten sich die Säure und das darauf schwimmende Öl hellbraun. Nach dreitägigem Kochen schieden sich dunkelbraune Kristalle ab, die heftiges Stoßen des Kolbeninhalts verursachten. Nach dem Aufarbeiten, das in derselben Weise durchgeführt wurde, wie es bei der analogen Reaktion mit Jodwasserstoffsäure angegeben ist, blieb eine rotbraune Masse, die im Vakuum kristallinisch erstarrte. Beim Auskochen mit Benzol löste sich der braunrote Farbstoff und farblose Kristalle blieben zurück, die durch den Smp. und Mischprobe als Dioxytriphenylacetonitril identifiziert wurden.

Spaltung von Dianisylphenylacetonitril in p-Oxydiphenylessigsäure.

10 gr des Acetonitrils werden mit 30 ccm Jodwasserstoffsäure (Spez. Gew. 2) und 2 gr rotem Phosphor am Rückflußkühler gekocht. Der Rundkolben darf hierzu nur so groß sein, daß er etwa bis zur Hälfte mit Flüssigkeit gefüllt ist, da sonst leicht eine Überhitzung der Wände und Zersetzung der daran haftenden Substanz stattfindet. Den Rückflußkühler hatte ich durch Asbestpapier und Wasserglas mit dem Kolben verbunden, da Kork nach kurzem Kochen von Jodwasserstoffsäure stark angegriffen wird. Zuerst scheiden sich Kristalle des Dioxytriphenylacetonitrils ab; man läßt weiter kochen, bis alle Kristalle verschwunden sind, was 2—3 Tage dauert. Dann läßt man den Kolben erkalten; nach mehrstündigem Stehen scheiden sich große Massen von schönen, weißen Kristallen ab, die mitsamt dem roten Phosphor abfiltriert werden.

Darauf übergießt man beides mit Äther, schüttelt die Ätherlösung mit schwefliger Säure zur Entfernung von Jod, wäscht mit Wasser nach und filtriert vom roten Phosphor ab. Schließlich wird der Äther abgedunstet, wobei die Verbindung sogleich in Sphärokristallen auskristallisiert. Ausbeute zirka 6 gr.

Zur Reindarstellung wird die Substanz in Soda gelöst, vom Ungelösten getrennt, mit konzentrierter Salzsäure gefällt, gewaschen und aus heißem Wasser umkristallisiert. Prismen; Smp. 172°—173°.

Die Säure ist stickstofffrei; in konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit hellgelber Farbe, beim Erwärmen wird die Lösung orange, dann dunkelbraun. Versetzt man die heiße, wässrige Lösung mit Kaliumpermanganat, so wird sie sogleich entfärbt, und ein deutlicher Geruch nach Bittermandelöl macht sich bemerkbar.

Dieselben Reaktionen wurden mit der nach Bistrzycki und Flatau[1]) dargestellten p-Oxydiphenylessigsäure gemacht, sie zeigten dasselbe Ergebnis. Eine Mischprobe beider Körper, so wie jeder einzelne ergab den Smp. 172° bis 173°.

Analyse:

(1) 0,1686 gr Substanz gaben 0,4554 gr CO_2 und 0,0799 gr H_2O.

Gefunden:

C = 73,49 %
H = 5,30 %.

Berechnet für $C_{14}H_{12}O_3$:

C = 73,69 %
H = 5,26 %.

---

1) B. 30, 124.

Aequivalentgewichtsbestimmung.

(1) 0,1686 gr Substanz verbrauchten 8,01 ccm Barytwasser vom f = 0,09294.

(2) 0,1814 gr Substanz verbrauchten 8,84 ccm Barytwasser vom f = 0,09294.

Gefunden:

(1) äq = 226,8
(2) äq = 221,0.

Berechnet für $C_{14}H_{12}O_3$:

äq = 228.

In der zur Zersetzung des Acetonitrils angewandten Jodwasserstoffsäure konnten große Mengen Ammoniak nachgewiesen werden, die auch quantitativ bestimmt wurden.

0,5554 gr Substanz gaben 0,1290 gr Chlorammonium.

Gefunden:

4,439 % NH_3 =
3,18 % N.

Berechnet für $C_{22}H_{19}O_2N$:

4,25 % N.

Zum weiteren Vergleich der Säure mit der von Bistrzycki dargestellten Oxydiphenylessigsäure wurden die Methylester beider dargestellt; sie waren ölig und konnten deshalb nicht untersucht werden.

Zur Darstellung der Aethylester wurden je 0,5 gr der betreffenden Substanz mit 4 ccm Alkohol und 1 ccm kon-

zentrierter Schwefelsäure $^1/_2$ Stunde am Rückflußkühler gekocht. Nach der Abscheidung mit Sodalösung blieb ein farbloses Öl, das im Vacuumexsiccator sehr bald kristallinisch erstarrte.

Ausbeute 0,5 gr. Aus Schwefelkohlenstoff kristallisierten die Verbindungen in sternförmig angeordneten Prismen; Smp. 91°—92°. Eine Mischprobe beider ergab keine Schmelzpunktsdepression.

Analyse:

0,1384 gr Substanz gaben 0,3802 gr CO_2 und 0,0797 gr H_2O.

Gefunden:

C = 74,92 %
H = 6,40 %.

Berechnet für $C_{16}H_{16}O_3$:

C = 75,01 %
H = 6,25 %.

Molekulargewichtsbestimmung:

0,2582 gr Substanz in 21,9 gr Benzol gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,494°.

Gefunden:

M = 268,0.

Berechnet für:

$C_{16}H_{16}O_3$ = M = 256,0.

Die Benzoylverbindungen beider Körper wurden erst nach langem Stehen im Vakuumexsikkator teilweise

kristallinisch und konnten daher nicht näher untersucht werden.

Das Silbersalz, das aus neutraler Lösung sich anfangs als eine weiße Milch ausschied und sich dann zu Flocken zusammenballte, war zersetzlich und konnte daher nicht analysiert werden.

Die vorliegende Arbeit wurde vom S./S. 1910 bis zum W./S. 1911/12 im Chemischen Institut der Universität Halle auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Vorländer ausgeführt.

Auch an dieser Stelle spreche ich Herrn Prof. Vorländer für seine gütige Unterstützung meinen besten Dank aus.

Lebenslauf.

Ich, Marta Maria von Bodecker, bin am 8. Dez. 1886 auf dem Rittergut Ottenburg in Ostpreußen geboren. Bis zu meinem 10. Lebensjahr erhielt ich den Unterricht im Hause meiner Eltern; darauf besuchte ich die höhere Töchterschule in Königsberg i. Ostpr. und bereitete mich durch Privatstunden zum Abiturientenexamen vor, das ich Ostern 1905 am Königl. Friedrichskollegium in Königsberg i. Ostpr. bestand. In den Jahren 1906—11 studierte ich in Halle Chemie; am 24. Juli 1912 bestand ich das Examen rigorosum.

Meine Lehrer waren:

Dorn, Ebbinghaus, Erdmann, Goldschmidt, Gutzmer, Lüdicke, Tubandt, Uphues, Volhard, Vorländer.

Allen bin ich zu großem Dank verpflichtet.